



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 993 512 B 1**

⑩ **DE 698 07 230 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 25 D 1/00

②① Deutsches Aktenzeichen:	698 07 230.8
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/GB98/01890
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen:	98 932 304.3
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 99/00536
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	29. 6. 1998
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	7. 1. 1999
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	19. 4. 2000
⑨⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	14. 8. 2002
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	17. 4. 2003

③⑩ Unionspriorität:

9713580	27. 06. 1997	GB
9722940	30. 10. 1997	GB

⑦③ Patentinhaber:

University of Southampton, Southampton,
Hampshire, GB

⑦④ Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE

⑦② Erfinder:

BARTLETT, Nigel, Philip, Alresford, Hants SO24
9HQ, GB; OWEN, Robert, John, Southampton SO15
5AP, GB; ATTARD, George Simon, North Baddesley,
Southampton SO52 9NP, GB; ELLIOTT, Joanne,
Freemantle, GB

⑤④ **PORÖSER FILM UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 698 07 230 T 2

DE 698 07 230 T 2

GEBIET DER ERFINDUNG

Diese Erfindung betrifft poröse Filme, insbesondere poröse Filme mit einer im wesentlichen regulären Struktur und gleichmäßigen Porengröße, und ein Verfahren zur Herstellung poröser Filme durch elektrochemische Abscheidung.

5 HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Poröse Filme und Membrane haben ausgedehnte Anwendungen als Elektroden und feste Elektrolyte in elektrochemischen Vorrichtungen und Sensoren gefunden. Ihre offene und untereinander verbundene Mikrostruktur maximiert die Fläche, über welche Wechselwirkung und/oder Redoxprozesse erfolgen können, erlaubt elektrische Leitung und minimiert die Abstände, über welche der Massentransport
10 erfolgen muß, um eine wirksame Arbeitsweise der Vorrichtung zu sichern.

Zu herkömmlichen Verfahren zur Herstellung poröser Filme gehören das Sintern kleiner Teilchen, die Abscheidung der Reaktanten aus der Dampfphase, das chemische Ätzen und die elektrochemische Abscheidung aus Mehrkomponenten-Plattierungslösungen. Diese Verfahren neigen dazu, Materialien mit einer variablen Porengröße, im allgemeinen im Makroporenbereich, und mit variabler Dicke der die Poren
15 trennenden Wände herzustellen. Infolgedessen können diese Materialien keine ausreichend großen spezifischen Oberflächen haben, und ihre irreguläre Struktur erlaubt keinen optimalen Massentransport oder elektrische Leitfähigkeit und kann zu schlechter mechanischer und chemischer Stabilität führen.

In dem Drang in Richtung zu der Bereitstellung poröser Filme, die verbesserte Eigenschaften zeigen, zur Verwendung in zum Beispiel Batterien, Brennstoffzellen, elektrochemischen Kondensatoren,
20 Licht-in-Elektrizität-Umwandlung, Quantum-Confinement-Effekt-Vorrichtungen, Sensoren, magnetischen Vorrichtungen, Supraleitern, Elektrosynthese und Elektrokatalyse, hat unseres Wissens noch keiner Erfolg gehabt, ein wirksames Verfahren zur Herstellung zumindest mesoporöser Filme mit regulärer Struktur und gleichmäßiger Porengröße mit den begleitenden Vorteilen hinsichtlich der Eigenschaften zu entwickeln, von welchen erwartet werden könnte, daß sie von solchen Filmen gezeigt werden.

25 Zum Beispiel führten früher berichtete Versuche zur Erzeugung von Polypyrrolfilmen durch elektrochemische Abscheidung aus thermotropen flüssigkristallinen Phasen zu Filmen von nur schwach anisotroper Struktur.

Früher haben wir gezeigt, daß poröse Nichtfilm-Materialien, wie beispielsweise Monolithe aus keramischem Oxid und Metallpulver, aus Medien mit lyotroper flüssigkristalliner Phase kristallisiert, geliert
30 oder gefällt werden können, wobei die Topologie der flüssigkristallinen Phase die Synthese des Materials zu einer entsprechenden Topologie lenkt, die strukturelle Regularität und Einheitlichkeit der Porengröße zeigt. Es wurde jedoch nicht erwartet, daß dieser Templatmechanismus verwendet werden könnte, um poröse Materialien anders als durch einfache Kristallisation, Gelierung oder Fällung zu synthetisieren.

Was wir überraschenderweise gefunden haben, ist, daß poröse Filme durch elektrochemische
35 Abscheidung aus einer homogenen lyotropen flüssigkristallinen Phase hergestellt werden können. Grenzflächenaktive Mittel sind früher als Zusatzstoffe in Elektroplattierungsgemischen verwendet worden, um die Glätte der elektrochemisch abgeschiedenen Filme zu verbessern oder um Wasserstoffumhüllung zu verhindern (siehe zum Beispiel J. Yahalom, O. Zadok, J. Materials Science (1987), Bd. 22, 499-503).

Jedoch wurde in allen Fällen das grenzflächenaktive Mittel in Konzentrationen verwendet, die viel geringer sind als diejenigen, die erforderlich sind, um flüssigkristalline Phasen zu erzeugen. In der Tat wurden bisher in diesen Anwendungen hohe Konzentrationen an grenzflächenaktiven Mitteln wegen der erhöhten Viskositäten der Plattierungsgemische als nicht wünschenswert angesehen.

5 KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung stellt in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Films bereit, welches elektrochemisches Abscheiden von Material aus einem Gemisch auf ein Substrat, um einen porösen Film zu erzeugen, wobei das Gemisch umfaßt:

10 einen Ausgangsstoff von Metall, anorganischem Oxid, nichtoxidischem Halbleiter/Leiter oder organischem Polymer oder eine Kombination davon;

ein Lösungsmittel; und

ein strukturbestimmendes Mittel in einer Menge, ausreichend, um eine homogene lyotrope flüssigkristalline Phase in dem Gemisch zu erzeugen,

und gegebenenfalls Entfernen des organischen Orientierungsmittels umfaßt.

15 In einer zweiten Ausführungsform stellt die Erfindung einen porösen Film bereit, elektrochemisch abgeschieden auf einem Substrat, wobei der Film eine reguläre Struktur, derart, daß erkennbarer Aufbau oder topologische Ordnung in der räumlichen Anordnung der Poren in dem Film vorhanden ist, und eine gleichmäßige Porengröße, derart, daß mindestens 75% der Poren Porendurchmesser innerhalb von 40% des mittleren Porendurchmessers haben, hat.

20 AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Gemäß dem Verfahren der Erfindung wird ein homogenes lyotropes flüssigkristallines Gemisch für die elektrochemische Abscheidung auf ein Substrat erzeugt. Das Abscheidungsgemisch umfaßt ein Ausgangsmaterial für den Film, gelöst in einem Lösungsmittel, und eine ausreichende Menge eines organischen strukturbestimmenden Mittels, um eine homogene lyotrope flüssigkristalline Phase für das
25 Gemisch bereitzustellen. Ein Puffer kann in das Gemisch eingeschlossen werden, um den pH zu steuern.

Ein beliebiges geeignetes Ausgangsmaterial, das imstande ist, die gewünschte Spezies durch elektrochemische Abscheidung auf das Substrat abzuscheiden, kann verwendet werden. „Spezies“ bedeutet in diesem Zusammenhang Metall, anorganisches Oxid, einschließlich Metalloxid, nichtoxidischen Halbleiter/Leiter oder organisches Polymer. Geeignete Ausgangsmaterialien sind dem Fachmann durch
30 Bezugnahme auf herkömmliche Gemische zum Elektroplattieren oder zur elektrochemischen Abscheidung offensichtlich.

Ein oder mehrere Ausgangsmaterialien können in das Gemisch eingeschlossen werden, um ein oder mehrere Spezies abzuscheiden. Verschiedene Spezies können gleichzeitig aus dem gleichen Gemisch abgeschieden werden. In einer anderen Ausführungsform können verschiedene Spezies aufeinanderfolgend
35 aus dem gleichen Gemisch zu Schichten abgeschieden werden, indem das Potential so geändert wird, daß entsprechend dem ausgewählten Potential eine oder eine andere Spezies bevorzugt abgeschieden wird.

Ähnlich können ein oder mehrere Ausgangsmaterialien in dem Gemisch verwendet werden, um ein oder mehrere Materialien, ausgewählt aus einer besonderen Spezies oder Kombination von Spezies,

entweder gleichzeitig oder aufeinanderfolgend abzuscheiden. So kann durch geeignete Auswahl von Ausgangsmaterial und Regime der elektrochemischen Abscheidung die Zusammensetzung des abgeschiedenen Films wie gewünscht gesteuert werden.

Zu geeigneten Metallen gehören zum Beispiel Metalle der Gruppe IIB, IIIA–VIA, insbesondere
5 Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut, vorzugsweise Indium, Zinn und Blei; Übergangsmetalle der ersten, zweiten und dritten Reihe, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Rhodium, Ruthenium, Silber, Nickel, Cobalt, Kupfer, Eisen, Chrom und Mangan, vorzugsweise Platin, Palladium, Gold, Nickel, Cobalt, Kupfer und Chrom, und am meisten bevorzugt Platin, Palladium, Nickel und Cobalt; sowie Lanthaniden- oder Actinidenmetalle, zum Beispiel Praseodym,
10 Samarium, Gadolinium und Uran.

Die Metalle können Oberflächenschichten von zum Beispiel Oxiden, Sulfiden oder Phosphiden enthalten.

Die Metalle können aus ihren Salzen als einzelne Metalle oder als Legierungen abgeschieden werden. So kann der Film eine gleichmäßige Legierungszusammensetzung haben, zum Beispiel Ni/Co,
15 Ag/Cd, Sn/Cu, Sn/Ni, Pb/Mn, Ni/Fe oder Sn/Li, oder, wenn aufeinanderfolgend abgeschieden, eine geschichtete Legierungsstruktur haben, zum Beispiel Co/Cu|Cu/Co, Fe/Co|Co/Fe oder Fe/Cr|Cr/Fe, wobei „Co/Cu|Cu/Co“ einen Film bezeichnet, der abwechselnde Schichten von cobaltreicher Legierung und kupferreicher Legierung enthält. Aufeinanderfolgende elektrochemische Abscheidung von Spezies kann nach dem Verfahren erreicht werden, das von Schwarzacher et al., Journal of Magnetism and
20 Magnetic Materials (1997), Bd. 165, S. 23–39, offenbart ist. Zum Beispiel wird eine hexagonale Phase aus einer wässrigen Lösung hergestellt, die zwei Metallsalze A und B, wobei Metall A edler als Metall B ist (zum Beispiel Nickel(II)-sulfat und Kupfer(II)-sulfat), und gegebenenfalls einen Puffer (zum Beispiel Borsäure) enthält. Das Abscheidungspotential wird von einem Wert, der nur hinreichend negativ ist, um A zu reduzieren, zu einem, der hinreichend negativ ist, um sowohl A als auch B zu reduzieren, abgewechselt.
25 Dies ergibt und erzeugt eine abwechselnde geschichtete Struktur, die aus Schichten A, abwechselnd mit Schichten A + B, besteht.

Zu geeigneten Oxiden gehören Oxide von zum Beispiel Übergangsmetallen der ersten, zweiten und dritten Reihe, Lanthaniden, Actiniden, Metallen der Gruppe IIB, Elementen der Gruppe IIIA–VIA, vorzugsweise Oxide von Titan, Vanadin, Wolfram, Mangan, Nickel, Blei und Zinn, insbesondere
30 Titandioxid, Vanadiumdioxid, Vanadiumpentoxid, Mangandioxid, Bleidioxid und Zinnoxid.

In einigen Fällen können die Oxide einen Anteil des hydratisierten Oxids enthalten, d.h. Hydroxylgruppen enthalten.

Die Oxide können entweder als einzelne Oxide oder als gemischte Oxide abgeschieden werden und können gegebenenfalls zusammen mit einem Metall der Gruppe IA oder Gruppe IIA abgeschieden
35 werden, um einen Film aus dotiertem Oxid bereitzustellen.

Zu geeigneten nichtoxidischen Halbleitern/Leitern gehören elementare Typen wie beispielsweise Germanium, Silicium und Selen, binäre Typen wie beispielsweise Galliumarsenid, Indiumstibnat, Indiumphosphid und Calciumsulfid, und andere Typen wie beispielsweise Preußischblau und analoge

Metallhexacyanometallate. Elektrochemische Abscheidung von Halbleitern kann erreicht werden, indem die Ausgangsmaterialien verwendet werden, die offenbart sind von:

- S.K. Das, G.C. Morris, J. Applied Physics (1993), Bd. 73, 782–786;
M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, J. Electrochem. Soc. (1978), Bd. 125, 566–572;
5 D. Lincot et al., Applied Phys. Letters (1995), Bd. 67, 2355–2357;
M. Cocivera, A. Darkowski, B. Love, J. Electrochem. Soc. (1984), Bd. 131, 2514–2517;
J.-F. Guillemoles et al., J. Applied Physics (1996), Bd. 79, 7293–7302;
S. Cattarin, F. Furlanetto, M.M. Musiani, J. Electroanal. Chem. (1996), Bd. 415, 123–132;
R. Dorin, E.J. Frazer, J. Applied Electrochem. (1998), Bd. 18, 134–141;
10 M.-C. Yang, U. Landau, J.C. Angus, J. Electrochem. Soc. (1992), Bd. 139, 3480–3488.

Zu geeigneten organischen Polymeren gehören aromatische und olefinische Polymere, zum Beispiel leitende Polymere, wie beispielsweise Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen oder Derivate davon. Diese sind im allgemeinen mit organischen oder anorganischen Gegenionen verbunden, zum Beispiel Chlorid, Bromid, Sulfat, Sulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Phosphat, Phosphonat
15 oder Kombinationen davon.

Zu anderen geeigneten organischen Materialien gehören isolierende Polymere, wie beispielsweise Polyphenol, Polyacrylnitril und Poly(ortho-phenylendiamin).

Ein oder mehrere Lösungsmittel werden in das Gemisch eingeschlossen, um das Ausgangsmaterial zu lösen und um in Verbindung mit dem strukturbestimmenden Mittel eine flüssigkristalline Phase zu
20 erzeugen, um dadurch ein Medium bereitzustellen, aus welchem der Film elektrochemisch abgeschieden werden kann. Im allgemeinen wird Wasser als das bevorzugte Lösungsmittel verwendet. In bestimmten Fällen kann es jedoch wünschenswert oder notwendig sein, die elektrochemische Abscheidung in einer nichtwässrigen Umgebung auszuführen. Unter diesen Umständen kann ein geeignetes organisches Lösungsmittel verwendet werden, zum Beispiel Formamid, Ethylenglycol oder Glycerol.

Ein oder mehrere strukturbestimmende Mittel werden in das Gemisch eingeschlossen, um dem Gemisch eine homogene lyotrope flüssigkristalline Phase zu vermitteln. Man denkt, daß die flüssigkristalline Phase als strukturbestimmendes Medium oder Templat für die Filmabscheidung
25 funktioniert. Durch Steuerung der Nanostruktur der lyotropen flüssigkristallinen Phase und elektrochemische Abscheidung kann ein Film mit einer entsprechenden Nanostruktur synthetisiert werden. Zum Beispiel haben Filme, die aus hexagonalen Phasen normaler Topologie abgeschieden werden, ein System von Poren, angeordnet auf einem hexagonalen Gitter, während Filme, die aus kubischen Phasen normaler Topologie abgeschieden werden, ein System von Poren haben, das in kubischer Topologie
30 angeordnet ist. Ähnlich können Filme mit einer lamellaren Nanostruktur aus lamellaren Phasen abgeschieden werden.

Dementsprechend erlaubt das Verfahren der Erfindung durch Ausnutzung der reichen lyotropen
35 Polymorphie, die von flüssigkristallinen Phasen gezeigt wird, eine genaue Kontrolle über die Struktur der



EP 0993512

Filme und ermöglicht die Synthese gut definierter poröser Filme mit einem langen Bereich räumlich und orientierungsmäßig periodischer Verteilung von Poren gleichmäßiger Größe.

Jede geeignete amphiphile organische Verbindung oder Verbindungen, die imstande sind, eine homogene lyotrope flüssigkristalline Phase zu erzeugen, können als strukturbestimmendes Mittel, entweder von niedriger molarer Masse oder polymer, verwendet werden. Diese Verbindungen werden auch manchmal als organische Orientierungsmittel bezeichnet. Um die notwendige homogene flüssigkristalline Phase bereitzustellen, wird die amphiphile Verbindung im allgemeinen in einer hohen Konzentration, typischerweise mindestens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und stärker bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels und der amphiphilen Verbindung, verwendet.

Zu geeigneten Verbindungen gehören organische grenzflächenaktive Verbindungen der Formel RQ, wobei R eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylarylgruppe mit von 6 bis etwa 6000 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 6 bis etwa 60 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, darstellt und Q eine Gruppe darstellt, ausgewählt aus: $[O(CH_2)_m]_nOH$, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis etwa 4 ist und vorzugsweise m 2 ist und n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 100, vorzugsweise von 2 bis etwa 60 und stärker bevorzugt von 4 bis 8, ist; Stickstoff, gebunden an mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus Alkyl mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl und Alkylaryl; und Phosphor oder Schwefel, gebunden an mindesten 2 Sauerstoffatome. Zu bevorzugten Beispielen gehören Cetyltrimethylammoniumbromid, Natriumdodecylsulfat, Natriumdodecylsulfonat und Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat.

Zu anderen geeigneten strukturbestimmenden Mitteln gehören Monoglyceride, Phospholipide, Glycolipide und amphiphile Blockcopolymere.

Vorzugsweise werden nichtionische grenzflächenaktive Mittel wie Octaethylenglycolmonododecylether ($C_{12}EO_8$, wobei EO Ethylenoxid darstellt), Octaethylenglycolmonohexadecylether ($C_{16}EO_8$) und nichtionische grenzflächenaktive Mittel der Brij-Serie (Warenzeichen von ICI Americas) als strukturbestimmende Mittel verwendet.

In den meisten Fällen löst sich das Ausgangsmaterial in den Lösungsmitteldomänen der flüssigkristallinen Phase, aber in bestimmten Fällen kann das Ausgangsmaterial derart sein, daß es sich in den hydrophoben Domänen der Phase löst.

Das Gemisch kann gegebenenfalls weiterhin einen hydrophoben Zusatzstoff einschließen, um die Struktur der Phase zu modifizieren, wie nachstehend ausführlicher erklärt wird. Zu geeigneten Zusatzstoffen gehören n-Heptan, n-Tetradecan, Mesitylen und Triethylenglycoldimethylether. Der Zusatzstoff kann in dem Gemisch in einem molaren Verhältnis zu dem strukturbestimmenden Mittel in dem Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 2 und stärker bevorzugt 0,5 bis 1, vorhanden sein.

Das Gemisch kann gegebenenfalls weiterhin einen Zusatzstoff einschließen, der als unterstützendes grenzflächenaktives Mittel zu dem Zweck der Modifizierung der Struktur der flüssigkristallinen Phase oder zur Teilnahme an den elektrochemischen Reaktionen wirkt. Zu geeigneten Zusatzstoffen gehören n-Dodecanol, n-Dodecanthiol und Perfluordecanol. Der Zusatzstoff kann in dem

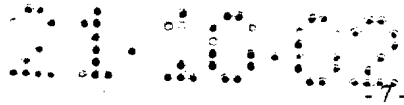
Gemisch in einem molaren Verhältnis zu dem strukturbestimmenden Mittel in dem Bereich von 0,01 bis 2 und vorzugsweise 0,08 bis 1 vorhanden sein.

Das Abscheidungsgemisch wird auf ein geeignetes Substrat, zum Beispiel eine polierte Gold-, Kupfer- oder Kohlelektrode, elektrochemisch abgeschieden. Die speziellen Bedingungen von pH, Temperatur, Potential, Stromdichte und Abscheidungszeitraum für die elektrochemische Abscheidung hängen von dem verwendeten Ausgangsmaterial und der Dicke des abzuscheidenden Films ab. Typischerweise wird der pH des Abscheidungsgemisches auf einen Wert in dem Bereich von 1 bis 14 und vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 6 oder von 8 bis 12 eingestellt. Die Stromdichte für galvanostatische Abscheidung liegt im allgemeinen in dem Bereich von 1 pA/cm² bis 1 A/cm². Typischerweise hat für potentiostatische Abscheidung bei festgesetztem Potential das angelegte Potential einen Wert in dem Bereich -10 V bis +10 V, vorzugsweise -3 V bis +3 V und stärker bevorzugt -1 V bis +1 V, relativ zu der Standardkalomelektrode. Typischerweise wird für potentiostatische Abscheidung bei variablem Potential das angelegte Potential schrittweise zwischen festgesetzten Grenzen geändert, im allgemeinen innerhalb des Bereiches von -10 V bis +10 V, relativ zu der Standardkalomelektrode, oder mit einer Geschwindigkeit in dem Bereich von 1 mV/s bis 100 kV/s durchlaufen. Die Temperatur liegt im allgemeinen in dem Bereich von 15 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 40°C. Die elektrochemische Abscheidung wird im allgemeinen so ausgeführt, um einen Film mit einer Dicke von 10 Å bis 200 µm, vorzugsweise 20 Å bis 100 µm, stärker bevorzugt 50 Å bis 50 µm und noch stärker bevorzugt 100 Å bis 20 µm, abzuscheiden.

Es wird gewürdigt werden, daß die Bedingungen, unter welchen die elektrochemische Abscheidung durchgeführt wird, so variiert werden können, daß die Nanostruktur und die Eigenschaften des abgeschiedenen Films gesteuert werden können. Zum Beispiel haben wir gefunden, daß die Temperatur, bei welcher die elektrochemische Abscheidung durchgeführt wird, die Doppelschichtkapazität der Filme beeinflusst. Auch das Abscheidungspotential beeinflusst die Regularität der Nanostruktur.

Nach der elektrochemischen Abscheidung ist es gewöhnlich wünschenswert, den Film zu behandeln, um das strukturbestimmende Mittel, jeden Kohlenwasserstoffzusatzstoff und das unterstützende grenzflächenaktive Mittel, unumgesetztes Ausgangsmaterial und ionische Verunreinigungen zu entfernen, zum Beispiel durch Lösungsmittelextraktion oder durch Zersetzung in Stickstoff und Verbrennung in Sauerstoff (Calcinierung). Jedoch mag für bestimmte Anwendungen eine derartige Behandlung nicht notwendig sein.

Der abgeschiedene Film kann dann gegebenenfalls weiterer Behandlung unterworfen werden, zum Beispiel elektrochemischer oder chemischer Einfügung ionischer Spezies, physikalischer Absorption organischer, anorganischer oder organometallischer Spezies, elektrochemischer Abscheidung, Lösungsphasenabscheidung oder Gasphasenabscheidung organischer, anorganischer oder organometallischer Spezies auf die inneren Oberflächen, um so dünne Beschichtungen zu erzeugen, oder auf die äußerste Oberfläche oder in die Poren, um sie teilweise oder vollständig zu füllen, chemischer Behandlung, um Oberflächenschichten zu erzeugen, zum Beispiel durch Reaktion mit Schwefelwasserstoffgas, um Metallsulfid zu erzeugen, oder durch Adsorption von Alkanthiolen oder anderen grenzflächenaktiven Materialien, physikalischer Behandlung, zum Beispiel durch Adsorption von Proteinen wie beispielsweise Enzymen, durch Abscheidung von Lipiddoppelschichtdeckschichten als



Träger für Transmembran- oder membrangebundene Proteine oder durch Dotierung mit Metallen der Gruppe I oder II, oder thermischer Behandlung, zum Beispiel, um nanostrukturierten Kohlenstoff aus elektrochemisch abgeschiedenen Polyphenol- oder Polyacrylnitrilfilmen zu erzeugen.

Es wird gewürdigt werden, daß der Film, entsprechend seinem vorgesehenen Anwendungsgebiet, *in situ* wie auf dem Substrat abgeschieden verwendet werden kann oder nach seiner Abscheidung von dem Substrat getrennt werden kann. Wenn abgetrennt, kann vor, während oder nach der Abtrennung des Films von dem Substrat gegebenenfalls eine beliebige Behandlung des Films nach der Abscheidung bewirkt werden.

Es wurde gefunden, daß die Porengröße des abgeschiedenen Films variiert werden kann, indem die Länge der Kohlenwasserstoffkette des grenzflächenaktiven Mittels, das als strukturbestimmendes Mittel verwendet wird, verändert wird oder indem das grenzflächenaktive Mittel durch einen Kohlenwasserstoffzusatzstoff ergänzt wird. Zum Beispiel neigen kürzerkettige grenzflächenaktive Mittel dazu, die Erzeugung von Poren kleinerer Größe zu bestimmen, während längerkettige grenzflächenaktive Mittel dazu neigen, Poren größerer Größe hervorrufen. Die Zugabe eines Zusatzstoffs in Form eines hydrophoben Kohlenwasserstoffs wie beispielsweise n-Heptan, um das grenzflächenaktive Mittel, das als strukturbestimmendes Mittel verwendet wird, zu ergänzen, neigt dazu, die Porengröße relativ zu der Porengröße, die durch dieses grenzflächenaktive Mittel in Abwesenheit des Zusatzstoffs erreicht wird, zu vergrößern. Außerdem kann der Kohlenwasserstoffzusatzstoff verwendet werden, um die Phasenstruktur der flüssigkristallinen Phase zu verändern, um die entsprechende reguläre Struktur des abgeschiedenen Films zu steuern.

Unter Verwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung können reguläre poröse Filme, die leitende oder halbleitende Phasen sind, mit Porengrößen im Mesoporen- und Makroporenbereich, möglicherweise bis zu einer Porengröße von etwa 300 Å hergestellt werden. „Mesoporös“, wie hier bezeichnet, bedeutet einen Porendurchmesser innerhalb des Bereiches von etwa 13 bis 200 Å und „makroporös“ bedeutet Porendurchmesser, die etwa 200 Å überschreiten. Vorzugsweise sind die Filme mesoporös, wobei sie stärker bevorzugt einen Porendurchmesser innerhalb des Bereichs von 14 bis 100 Å und am meisten bevorzugt innerhalb des Bereichs von 17 bis 40 Å haben.

Die Filme gemäß der Erfindung können Porenzahldichten in dem Bereich von 1×10^{10} bis 1×10^{14} Poren pro cm^2 , vorzugsweise von 4×10^{11} bis 3×10^{13} Poren pro cm^2 und stärker bevorzugt von 1×10^{12} bis 1×10^{13} Poren pro cm^2 , zeigen.

Der poröse Film hat Poren von im wesentlichen einheitlicher Größe. „Im wesentlichen einheitlich“ bedeutet, daß mindestens 75% der Poren Porendurchmesser bis innerhalb von 40%, vorzugsweise innerhalb von 30%, stärker bevorzugt innerhalb von 10% und am meisten bevorzugt innerhalb von 5%, des mittleren Porendurchmessers haben.

Der Film gemäß der Erfindung hat eine im wesentlichen reguläre Struktur. „Im wesentlichen regulär“, wie hier verwendet, bedeutet, daß eine erkennbare topologische Porenanordnung in dem Film vorhanden ist. Demgemäß ist dieser Begriff nicht auf ideale mathematische Topologien beschränkt, sondern kann Verzerrungen oder andere Modifizierungen dieser Topologien einschließen, mit der Maßgabe, daß erkennbarer Aufbau oder topologische Ordnung in der räumlichen Anordnung der Poren in dem Film



- 8 -

EP 0993512

vorhanden ist. Die reguläre Struktur des Films kann zum Beispiel kubisch, lamellar, schräg, zentriert rechtwinklig, raumzentriert orthorhombisch, raumzentriert tetragonal, rhomboedrisch, hexagonal oder verzerrte Modifikationen von diesen sein. Vorzugsweise ist die reguläre Struktur hexagonal.

Die Filme, die gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich sind, können weiter mit Bezug auf die
5 begleitenden Zeichnungen veranschaulicht werden, bei denen:

Abbildung 1 eine schematische Darstellung eines mesoporösen Filmes ist, der eine hexagonale Struktur hat.

Abbildung 2 eine schematische Darstellung eines mesoporösen Filmes ist, der eine kubische Nanostruktur hat.

10 In der in der Abbildung 1 veranschaulichten Ausführungsform hat der Film 1 eine hexagonale Anordnung von offenen Kanälen 2, die mit inneren Durchmessern von etwa 13 Å bis etwa 200 Å in einer Matrix 3 aus Metall, anorganischem Oxid, nichttoxischem Halbleiter/Leiter oder organischem Polymer synthetisiert werden können. Der Begriff „hexagonal“, wie er hier verwendet wird, umfaßt nicht nur
15 Materialien, die, innerhalb der Grenzen der experimentellen Messung, mathematisch perfekte hexagonale Symmetrie zeigen, sondern auch diejenigen mit bedeutsamen beobachtbaren Abweichungen von dem Idealzustand, mit der Maßgabe, daß die meisten Kanäle von im Mittel sechs Kanälen als nächsten Nachbarn in im wesentlichen dem gleichen Abstand umgeben sind.

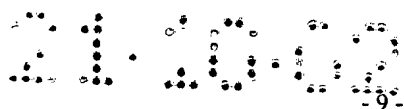
Eine weitere, in Abbildung 2 veranschaulichte Ausführungsform zeigt einen Film 4 mit einer kubischen Anordnung von offenen Kanälen 5, die mit inneren Durchmessern von etwa 13 Å bis etwa 200 Å
20 in einer Matrix 6 aus Metall, anorganischem Oxid, nichttoxischem Halbleiter/Leiter oder organischem Polymer synthetisiert werden können. Der Begriff „kubisch“, wie er hier verwendet wird, umfaßt nicht nur Materialien, die, innerhalb der Grenzen experimenteller Messung, mathematisch perfekte Symmetrie, die zu kubischen Raumgruppen gehört, zeigen, sondern auch diejenigen mit bedeutsamen beobachtbaren Abweichungen von dem Idealzustand, mit der Maßgabe, daß die meisten Kanäle mit zwischen 2 und 6
25 anderen Kanälen verbunden sind.

In ihren lösungsmittel-extrahierten Formen können die Filme, erhältlich nach dem Verfahren der Erfindung, durch ein Röntgenbeugungsbild mit mindestens einem Peak an einer Position von mehr als etwa 18-Å-Einheiten d-Abstand (4,909 Grad zwei-Theta für Cu-K-alpha-Strahlung) und durch Untersuchung unter Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie oder Rastertunnelmikroskopie charakterisiert
30 werden. Transmissionselektronenmikroskopie zeigt typischerweise, daß die Größe der Poren innerhalb von 30% der mittleren Porengröße gleichmäßig ist.

Metallische Filme, hergestellt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, können durch die empirische Formel:

$$M_xA_h$$

35 ausgedrückt werden, wobei M ein metallisches Element ist, wie beispielsweise ein Metall aus den Gruppen IIB und IIIA-VIA, insbesondere Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut, vorzugsweise Indium, Zinn und Blei; ein Übergangsmetall der ersten, zweiten und dritten Reihe, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Rhodium, Ruthenium, Silber, Nickel, Cobalt, Kupfer,



EP 0993512

Eisen, Chrom und Mangan, vorzugsweise Platin, Palladium, Gold, Nickel, Cobalt, Kupfer und Chrom, und am meisten bevorzugt Platin, Palladium, Nickel und Cobalt; ein Lanthaniden- oder Actinidenmetall, zum Beispiel Praseodym, Samarium, Gadolinium und Uran; oder eine Kombination davon,

x die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von M ist;

5 A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist, und

h die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von A ist.

Vorzugsweise ist x größer als h, und besonders bevorzugt ist das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4.

10 Oxidfilme, hergestellt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, können durch die empirische Formel:



ausgedrückt werden, wobei M ein Element ist, wie beispielsweise ein Übergangsmetall der ersten, zweiten und dritten Reihe, Lanthanid, Actinid, Metall der Gruppe IIB, Element der Gruppe IIIA–VIA, insbesondere Vanadiumdioxid, Vanadiumpentoxid, Bleidioxid, Zinnoxid, Mangandioxid und Titandioxid und
15 vorzugsweise Oxide von Titan, Vanadin, Wolfram, Mangan, Nickel, Blei und Zinn, oder eine Kombination davon,

B ein Metall aus Gruppe IA oder Gruppe IIA oder eine Kombination davon ist,

A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist,

x die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von M ist,

20 y die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von B ist, und

h die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von A ist.

Vorzugsweise ist h größer als oder gleich x+y, und besonders bevorzugt ist das Verhältnis h/x+y in dem Bereich 1 bis 8 und ist das Verhältnis y/x in dem Bereich 0 bis 6.

25 Filme aus nichtoxidischem Halbleiter/Leiter, hergestellt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, können durch die empirischen Formeln ausgedrückt werden:



wobei M aus Cadmium, Indium, Zinn und Antimon ausgewählt ist, D Schwefel oder Phosphor ist und das Verhältnis x/h in dem Bereich 0,1 bis 4 und vorzugsweise in dem Bereich 1 bis 3 ist;



30 wobei M ein Element der Gruppe III, wie beispielsweise Gallium oder Indium, ist, E ein Element der Gruppe V, wie beispielsweise Arsen oder Antimon, ist und das Verhältnis x/y in dem Bereich 0,1 bis 3 und vorzugsweise in dem Bereich 0,6 bis 1 ist;



35 wobei M ein Element aus den Gruppen III bis VI, wie beispielsweise Gallium, Germanium oder Silicium, ist, A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist, x vorzugsweise größer als h ist und besonders bevorzugt das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4 ist;



wobei M und N Elemente sind, unabhängig ausgewählt aus Übergangsmetallen der zweiten und der dritten Reihe, mit der Maßgabe, daß M und N in unterschiedlichen formalen Oxidationszuständen sind, B ein Element aus der Gruppe I oder II ist oder Ammonium ist, das Verhältnis x/y in dem Bereich 0,1 bis 2, vorzugsweise in dem Bereich 0,3 bis 1,3, ist und das Verhältnis z/(x+y) in dem Bereich 0,5 bis 1 ist.

Polymere Filme, hergestellt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, können durch die empirische Formel:



ausgedrückt werden, wobei M ein aromatisches oder olefinisches Polymer, zum Beispiel Polyanilin, Polypyrrol, Polyphenol oder Polythiophen, ist oder Polyacrylnitril oder Poly(ortho-phenylendiamin) ist, C ein organisches oder anorganisches Gegenion ist, zum Beispiel Chlorid, Bromid, Sulfat, Sulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Phosphat oder Phosphonat oder eine Kombination davon ist, x die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von M ist und h die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von C ist. Vorzugsweise ist x größer als h, besonders bevorzugt ist das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4.

In der wie-synthetisierten Form haben die Filme, hergestellt nach dem Verfahren dieser Erfindung, eine Zusammensetzung, auf einer wasserfreien Basis, empirisch ausgedrückt wie folgt:



wobei S das gesamte organische Orientierungsmaterial ist, q die Anzahl der Mole oder die Molfraktion von S ist und $M_x A_h$, $M_x B_y A_h$, $M_x D_h$, $M_x E_y$, $M_x N_y (CN)_6 B_z$ und $M_x C_h$ wie vorstehend definiert sind.

Die Komponente S ist mit den Materialien im Ergebnis ihrer Anwesenheit während der Synthese verbunden und kann, wie schon erwähnt, leicht durch Extraktion mit Lösungsmittel oder durch Zersetzung in Stickstoff und Verbrennung in Sauerstoff (Calcinierung) entfernt werden.

Die porösen Filme gemäß der Erfindung können, im Gegensatz zu bisher erhältlichen porösen Filmen, Poren mit gleichmäßigem Durchmesser haben. Außerdem können die porösen Filme gemäß der Erfindung einen Aufbau haben, der bisher durch andere Verfahren der elektrochemischen Abscheidung nicht erhalten werden konnte. Weiterhin können die porösen Filme große spezifische Oberflächen, hohe Doppelschichtkapazitäten haben und einen geringen effektiven Reihenwiderstand für elektrolytische Diffusion bereitstellen. Poröse Filme können hergestellt werden, welche größere mechanische, elektrochemische, chemische und thermische Beständigkeit zeigen als poröse Filme, die nach anderen Verfahren erhalten wurden.

Die porösen Filme gemäß der Erfindung können Anwendungen wie folgt haben: in Sensoren wie beispielsweise Gassensoren, zum Beispiel für Kohlenmonoxid, Methan, Schwefelwasserstoff, oder in

Anwendungen als „elektronische Nase“, chemischen Sensoren, zum Beispiel für Prozeßsteuerung in der chemischen Industrie, und Biosensoren, zum Beispiel für Glucose oder therapeutische Arzneimittel; in Energiespeicherzellen und Batterien, zum Beispiel als Anoden- oder Kathodenelektroden oder fester Elektrolyt; in Solarzellen, zum Beispiel als Kollektoren oder Träger für organometallische Spezies; in

5 Elektrochromie-Vorrichtungen, wie beispielsweise Displayvorrichtungen oder intelligente Fenster, als Elektroden oder feste Elektrolyte oder elektroaktive Komponenten; in Feldemittern, zum Beispiel Displayvorrichtungen oder elektronische Vorrichtungen; als Nanoelektroden, zum Beispiel für elektrochemische Untersuchungen; in der Elektrokatalyse, zum Beispiel in der Enzymnachahmung oder „sauberen Synthese“ von Pharmazeutika; in magnetischen Vorrichtungen, zum Beispiel

10 Magnetaufzeichnungsmedien oder Giant-Magnetoresistive-Medien; in optischen Vorrichtungen, wie beispielsweise nichtlineare optische Medien, Evanescent-Wave-Vorrichtungen, Oberflächenplasmon-Polariton-Vorrichtungen oder optische Aufzeichnungsmedien; für wissenschaftliche Anwendungen, wie beispielsweise in optischen Prozessoren mit verbesserter Oberfläche, chemischen Reaktionen in eingeschränkten Geometrien oder physikalischen Prozessen in eingeschränkten Geometrien; für chemische

15 Trennungen, zum Beispiel in der Gastrennung, elektrostatische Abscheider, elektrochemische Abscheider oder Elektrophorese; und in Vorrichtungen zur gesteuerten Abgabe von therapeutischen Mitteln.

Außerdem kann ein abgeschiedener Film als Templat für die chemische oder elektrochemische Herstellung anderer poröser Filme oder Pulver verwendet werden, zum Beispiel durch Füllen oder Beschichten der Poren mit einem organischen oder anorganischen Material und anschließendes Entfernen

20 des Materials des ursprünglichen abgeschiedenen Films durch elektrochemische oder chemische Auflösung oder durch thermische Behandlung. Gegebenenfalls können die gefüllten oder beschichteten Filme chemischen oder physikalischen Behandlungen unterworfen werden, um ihre chemische Zusammensetzung vor der Entfernung des Materials von dem ursprünglichen Film zu modifizieren.

Das Verfahren und der poröse Film gemäß der Erfindung können weiter durch Bezugnahme auf

25 die folgenden Beispiele veranschaulicht werden:

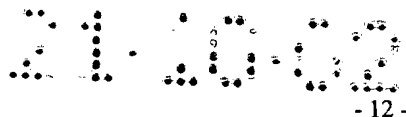
BEISPIEL 1 (Beste Art)

Elektrochemische Abscheidung von Platin aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

3 Gramm des grenzflächenaktiven Mittels Octaethylenglycolmonohexadecylether ($C_{16}EO_8$) wurden zu 2,0 Gramm Wasser und 2,0 Gramm Hexachloroplatinsäurehydrat in Wasser hinzugegeben. Das

30 Gemisch wurde erwärmt und heftig geschüttelt, bis ein homogenes Gemisch erhalten wurde. Die elektrochemische Abscheidung aus diesem Gemisch wurde bei Temperaturen zwischen 25°C und 85°C auf eine polierte Goldelektrode von 0,000314 Quadratzentimetern ausgeführt, indem das Potential von +0,6 Volt gegen Standardkalomelektrode bis -0,1 Volt gegen Standardkalomelektrode schrittweise geändert wurde, bis eine Ladung von -2 Millicoulomb hindurchgegangen war. Das grenzflächenaktive Mittel wurde

35 entfernt, indem mit destilliertem Wasser gespült wurde. Ein Film mit einer metallischen Struktur wurde erhalten, von welchem bei Untersuchung mit Transmissionselektronenmikroskopie gefunden wurde, daß er eine hexagonale Anordnung von Poren mit inneren Durchmessern von 2,5 ($\pm 0,15$) nm (25 ($\pm 1,5$) Å), getrennt durch Metallwände von 2,5 ($\pm 0,2$) nm (25 (± 2) Å) Breite, hatte.



EP 0993512

BEISPIEL 2

Elektrochemische Abscheidung von Platin aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde ausgeführt, indem das kürzerkettige grenzflächenaktive Mittel $C_{12}EO_8$ anstelle von $C_{16}EO_8$ verwendet wurde. Es wurde gefunden, daß die Porendurchmesser, wie
5 bestimmt durch TEM, $1,75 (\pm 0,2) \text{ nm}$ ($17,5 (\pm 2) \text{ \AA}$) waren.

BEISPIEL 3

Elektrochemische Abscheidung von Platin aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, indem ein quaternäres Gemisch, enthaltend $C_{16}EO_8$ und n-Heptan in dem Molverhältnis 2:1, verwendet wurde. Es wurde gefunden, daß die
10 Porendurchmesser, wie durch TEM bestimmt, $3,5 (\pm 0,15) \text{ nm}$ ($35 (\pm 1,5) \text{ \AA}$) waren.

BEISPIEL 4

Elektrochemische Abscheidung von Zinn aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Ein Gemisch mit hexagonaler Phase normaler Topologie bei 22°C wurde aus 50 Gew.-% eines Gemisches, enthaltend 0,1 M Zinn(II)-sulfat und 0,6 M Schwefelsäure, und 50 Gew.-%
15 Octaethylenglycolmonohexadecylether ($C_{16}EO_8$) hergestellt. Die elektrochemische Abscheidung auf polierte Goldelektroden und auf Kupferelektroden wurde potentiostatisch bei 22°C unter Verwendung einer Zinnfoliengegenelektrode ausgeführt. Die Zellpotentialdifferenz wurde von dem Wert des offenen Stromkreises bis zwischen -50 und -100 mV schrittweise geändert, bis eine Ladung von 0,5 Coulomb pro Quadratzentimeter hindurchgegangen war. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit reichlichen
20 Mengen absolutem Alkohol gespült, um das grenzflächenaktive Mittel zu entfernen. Die gewaschenen nanostrukturierten Abscheidungen waren gleichmäßig und glänzend im Aussehen. Kleinwinkelröntgenbeugungsuntersuchungen des elektrochemisch abgeschiedenen Zinns enthüllten eine Gitterperiodizität von $3,8 \text{ nm}$ (38 \AA).

BEISPIEL 5

25 Elektrochemische Abscheidung von Zinn aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Das Verfahren von Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei ein Gemisch mit hexagonaler Phase normaler Topologie bei 22°C verwendet wurde, hergestellt aus 47 Gew.-% eines Gemisches, enthaltend 0,1 M Zinn(II)-sulfat und 0,6 M Schwefelsäure, und 53% eines Gemisches, enthaltend Octaethylenglycolmonohexadecylether ($C_{16}EO_8$) und n-Heptan in einem Molverhältnis 1:0,55. Die
30 gewaschenen nanostrukturierten Abscheidungen waren gleichmäßig und glänzend im Aussehen. Kleinwinkelröntgenbeugungsuntersuchungen des elektrochemisch abgeschiedenen Zinns enthüllten eine Gitterperiodizität von $6 (\pm 0,3) \text{ nm}$ ($60 (\pm 3) \text{ \AA}$).

BEISPIEL 6

Elektrochemische Abscheidung von Platin aus einer kubischen flüssigkristallinen Phase:

35 Ein Gemisch mit kubischer Phase normaler Topologie (Indizierung zu der Raumgruppe Ia3d) wurde aus 27 Gew.-% einer wässrigen Lösung von Hexachloroplatinsäure (33 Gew.-% bezüglich Wasser) und 73 Gew.-% Octaethylenglycolmonohexadecylether ($C_{16}EO_8$) hergestellt. Die elektrochemische

Abscheidung auf polierte Goldelektroden wurde potentiostatisch bei Temperaturen zwischen 35°C und 42°C unter Verwendung einer Platinnetzgegenelektrode ausgeführt. Die Zellpotentialdifferenz wurde schrittweise von +0,6 V gegen die Standardkalomelektrode bis -0,1 V gegen die Standardkalomelektrode geändert, bis eine Ladung von 0,8 Millicoulomb hindurchgegangen war. Nach

5 der Abscheidung wurden die Filme mit reichlichen Mengen deionisiertem Wasser gespült, um das grenzflächenaktive Mittel zu entfernen. Die gewaschenen nanostrukturierten Abscheidungen waren gleichmäßig und glänzend im Aussehen. Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie enthüllten eine hochporöse Struktur, bestehend aus einem dreidimensionalen periodischen Netzwerk zylindrischer Löcher mit inneren Durchmessern von 2,5 nm (25 Å).

10 BEISPIEL 7

Elektrochemische Abscheidung von Nickel aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Ein Gemisch mit hexagonaler Phase normaler Topologie wurde aus 50 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 0,2 M Nickel(II)-sulfat, 0,58 M Borsäure und 50 Gew.-% Octaethylenglycolmonohexadecylether (C₁₆EO₈) hergestellt. Die elektrochemische Abscheidung auf

15 polierte Goldelektroden wurde potentiostatisch bei 25°C unter Verwendung einer Platinnetzgegenelektrode ausgeführt. Die Zellpotentialdifferenz wurde schrittweise bis -1,0 V gegen die gesättigte Kalomelektrode geändert, bis eine Ladung von 1 Coulomb pro Quadratzentimeter hindurchgegangen war. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit reichlichen Mengen deionisiertem Wasser gespült, um das grenzflächenaktive Mittel zu entfernen. Die gewaschenen nanostrukturierten Abscheidungen waren

20 gleichmäßig und glänzend im Aussehen. Kleinwinkelröntgenbeugungsuntersuchungen des elektrochemisch abgeschiedenen Zinns enthüllten eine Gitterperiodizität von 5,8 nm (58 Å), während Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie eine hochporöse Struktur, bestehend aus zylindrischen Löchern mit inneren Durchmessern von 3,4 nm (34 Å), getrennt durch 2,8 nm (28 Å) dicke Nickelwände, enthüllten.

BEISPIEL 8

25 Elektrochemische Abscheidung von isolierendem Poly[ortho-phenylendiamin] aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Ein Gemisch mit hexagonaler Phase normaler Topologie wurde aus 50 Gew.-% einer Lösung von 10 mM o-Phenylendiamin, 0,1 M Kaliumchlorid und 0,1 M Phosphatpuffer sowie 50 Gew.-% Octaethylenglycolmonohexadecylether (C₁₆EO₈) hergestellt. Die elektrochemische Abscheidung auf

30 polierte Goldelektroden und glasartige Kohlelektroden wurde durch zyklische Voltammetrie bei 20°C unter Verwendung einer Platinnetzgegenelektrode ausgeführt. Die Zellpotentialdifferenz wurde zwischen 0 V und +1 V gegen die Standardkalomelektrode für 8 Zyklen mit 50 mV pro Sekunde durchlaufen, wobei beim letzten Zyklus bei 0 V geendet wurde. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit reichlichen Mengen deionisiertem Wasser gespült, um das grenzflächenaktive Mittel zu entfernen. Die gewaschenen

35 nanostrukturierten Abscheidungen wurden durch Vergleichen der Redoxpaar-Kurven für die Reduktion von 1 mM Kaliumferricyanid (in 0,1 M wässrigem Kaliumchlorid) zu Kaliumferrocyanid und von 5 mM Hexaaminruthenium(III)-chlorid-Komplex (in 0,1 M wässrigem Kaliumchlorid) analysiert. Es wurde gefunden, daß die Filme die Reduktion/Oxidation des Ferri-/Ferrocyanidsystems, aber nicht die des Rutheniumsystems beeinflussen, was anzeigt, daß die letzteren Spezies keinen Zugang zu der nackten

Elektrode haben, die am Boden der Poren in dem Poly(o-phenylendiamin)film vorhanden ist. Es wurde gefunden, daß Polymerfilme, die in Abwesenheit von Templaten hergestellt wurden, beide Arten von Redoxreaktionen blockieren.

BEISPIEL 9

5 Elektrochemische Abscheidung von Bleidioxid aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase:

Ein Gemisch mit hexagonaler Phase normaler Topologie wurde aus 50 Gew.-% einer 1 M Blei(II)-acetatlösung in Wasser und 50 Gew.-% nichtionischem grenzflächenaktiven Mittel Brij 76 hergestellt. Die elektrochemische Abscheidung auf polierte Goldelektroden wurde potentiostatisch bei 25°C unter Verwendung einer Platinnetzgegenelektrode ausgeführt. Die Zellpotentialdifferenz wurde schrittweise
10 zwischen +1,4 V und +2,1 V geändert, bis eine Ladung von 1,38 Coulomb pro Quadratzentimeter hindurchgegangen war. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit reichlichen Mengen Wasser gespült, um das grenzflächenaktive Mittel zu entfernen. Die gewaschenen nanostrukturierten Abscheidungen waren gleichmäßig und mattgrau im Aussehen. Kleinwinkelröntgenbeugungsuntersuchungen des elektrochemisch abgeschiedenen Zinns enthüllten eine Gitterperiodizität von 4,1 nm (41 Å).

15 BEISPIEL 10

Die Abscheidungen wurden auf Goldplattenelektroden bei 25°C mit einem Abscheidungspotential von -0,1 V gegen SCE (schrittweise geändert von +0,6 V) aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase, bestehend aus 2,0 g H₂O, 3,0 g C₁₆EO₈ und 2,0 g Hexachloroplatinsäure, ausgeführt. Dickenwerte wurden durch Inspektion zerbrochener Proben unter Verwendung von Rasterelektronenmikroskopie erhalten. Die
20 Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 1 angegeben:

Ladungsdichte (C cm ⁻²)	Filmdicke (nm)
0,64	92
1,0	277
2,0	517
4,00	744
6,37	1849
21,98	15455

Tabelle 1. Beziehung zwischen Ladungsdichte und der Dicke von nanostrukturiertem Platinfilm.

BEISPIEL 11

Nanostrukturierte Platinfilme wurden aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase, bestehend aus 2,0 g H₂O, 3,0 g C₁₆EO₈ und 2,0 g Hexachloroplatinsäure, abgeschieden. Die Abscheidungen wurden
25 auf Goldscheibenelektroden von 0,2 mm Durchmesser mit einem Abscheidungspotential von -0,1 V gegen SCE (schrittweise geändert von +0,6 V) ausgeführt. Die hindurchgegangene Ladung betrug 6,37 C cm⁻². Die Werte wurden aus zyklischer Voltammetrie in 2 M Schwefelsäure zwischen den Potentialgrenzen -0,2 V und +1,2 V gegen SCE erhalten. Der Rauigkeitsfaktor ist definiert als die Oberfläche, bestimmt aus elektrochemischen Experimenten, dividiert durch die geometrische Oberfläche der Elektrode. Die
30 Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 2 angegeben.

Temperatur (°C)	Rauhigkeitsfaktor	Kapazität ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
25	305	25510
35	379	29936
40	457	37580
50	517	40127
65	540	45541
75	581	55733
85	711	63376

Tabelle 2. Auswirkung der Temperatur auf Rauhigkeitsfaktor und Doppelschichtkapazität.

BEISPIEL 12

Nanostrukturierte Platinfilm wurden aus einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase, bestehend aus 2,0 g H_2O , 3,0 g C_{16}EO_8 und 2,0 g Hexachloroplatinsäure, abgeschieden. Die Abscheidungen wurden auf Goldscheibenelektroden von 0,2 mm Durchmesser mit einem angezeigten Abscheidungspotential (schrittweise geändert von +0,6 V) ausgeführt. Die hindurchgegangene Ladung betrug $6,37 \text{ C cm}^{-2}$. Die Werte wurden aus zyklischer Voltammetrie in 2 M Schwefelsäure zwischen den Potentialgrenzen -0,2 V und +1,2 V gegen SCE erhalten. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 3 angegeben.

E_2 (V (gegen SCE))	Rauhigkeitsfaktor	Kapazität ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
+0,1	34	4086
0,0	86	9268
-0,1	261	26105
-0,2	638	66783
-0,3	35	3924
-0,4	24	2250

Tabelle 3. Auswirkung des Abscheidungspotentials auf Rauhigkeitsfaktor und Doppelschichtkapazität.

Die Werte in den Beispielen 1 bis 5 zeigen, wie der Porendurchmesser durch die Veränderung der Kettenlänge des grenzflächenaktiven Mittels oder durch weitere Zugabe eines hydrophoben Kohlenwasserstoffs als Zusatzstoff gesteuert werden kann.

Der Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 2 demonstriert, daß die Porengröße durch die Verwendung eines kürzerkettigen grenzflächenaktiven Mittels verringert werden kann, während der Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 3 und von Beispiel 4 mit Beispiel 5 zeigt, daß die Porengröße durch die Zugabe eines Kohlenwasserstoffzusatzstoffs zu dem Abscheidungsgemisch vergrößert werden kann.

Beispiel 10 demonstriert, wie die Dicke des abgeschiedenen Films durch Verändern der während der elektrochemischen Abscheidung hindurchgehenden Ladung gesteuert werden kann.

Die Beispiele 11 und 12 zeigen, wie die Temperatur und das angelegte Potential während der elektrochemischen Abscheidung die Oberfläche und die Doppelschichtkapazität des Films beeinflussen. Wie durch die Werte des Rauhigkeitsfaktors gezeigt wird, vergrößert Erhöhung der Abscheidungstemperatur sowohl die Oberfläche als auch die Doppelschichtkapazität des Films. Zu gleicher

21.000

- 16 -

EP 0993512

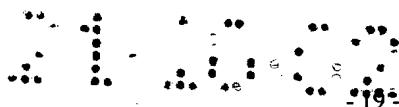
Zeit kann das Abscheidungspotential so ausgewählt werden, daß die Oberfläche und die Kapazität des abgeschiedenen Films gesteuert werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Films, welches elektrochemisches Abscheiden von Material aus einem Gemisch auf ein Substrat, um einen porösen Film zu erzeugen, wobei das Gemisch
5 umfaßt:
einen Ausgangsstoff von Metall, anorganischem Oxid, nichttoxischem Halbleiter/Leiter oder organischem Polymer oder eine Kombination davon;
ein Lösungsmittel; und
ein strukturbestimmendes Mittel in einer Menge, ausreichend, um eine homogene lyotrope
10 flüssigkristalline Phase in dem Gemisch zu erzeugen,
und gegebenenfalls Entfernen des strukturbestimmenden Mittels umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch eine lyotrope flüssigkristalline Phase umfaßt, die eine hexagonale oder kubische Topologie aufweist.
3. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gemisch einen Ausgangsstoff von
15 einem Metall, ausgewählt aus Platin, Palladium, Gold, Nickel, Cobalt, Kupfer, Chrom, Indium, Zinn und Blei, umfaßt.
4. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gemisch einen Ausgangsstoff von einem Oxid eines Metalls, ausgewählt aus Titan, Vanadin, Wolfram, Mangan, Nickel, Blei und Zinn, umfaßt.
- 20 5. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gemisch einen Ausgangsstoff von einem nichttoxischen Halbleiter oder Leiter, ausgewählt aus Germanium, Silicium, Selen, Galliumarsenid, Indiumstibnat, Indiumphosphid, Cadmiumsulfid und Metallhexacyanometallaten, umfaßt.
6. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gemisch einen Ausgangsstoff von einem organischen Polymer, ausgewählt aus Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenol,
25 Polyacrylnitril, Poly(ortho-phenyldiamin) und Derivaten davon, umfaßt.
7. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Lösungsmittel Wasser ist.
8. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das strukturbestimmende Mittel Octaethylenglycolmonododecylether oder Octaethylenglycolmonohexadecylether ist.
9. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das strukturbestimmende Mittel in dem
30 Gemisch in einer Menge von mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels und des strukturbestimmenden Mittels, vorhanden ist.
10. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Gemisch weiterhin einen Zusatzstoff in Form eines hydrophoben Kohlenwasserstoffs umfaßt, um den Porendurchmesser und/oder die reguläre Struktur des abgeschiedenen Films zu steuern.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Kohlenwasserstoff in dem Gemisch in einem Molverhältnis zu dem strukturbestimmenden Mittel in dem Bereich von 0,5 bis 1 vorhanden ist.



12. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei das Potential der elektrochemischen Abscheidung verändert wird, um das Material aufeinanderfolgend in Schichten abzuscheiden.
13. Poröser Film, elektrochemisch abgeschieden auf einem Substrat, wobei der Film eine reguläre Struktur, derart, daß erkennbarer Aufbau oder topologische Ordnung in der räumlichen Anordnung der Poren in dem Film vorhanden ist, und eine gleichmäßige Porengröße, derart, daß mindestens 75% der Poren Porendurchmesser innerhalb von 40% des mittleren Porendurchmessers haben, hat.
14. Poröser Film, erhältlich durch elektrochemische Abscheidung auf und Abtrennung von einem Substrat, wobei der Film eine reguläre Struktur, derart, daß erkennbarer Aufbau oder topologische Ordnung in der räumlichen Anordnung der Poren in dem Film vorhanden ist, und eine gleichmäßige Porengröße, derart, daß mindestens 75% der Poren Porendurchmesser innerhalb von 40% des mittleren Porendurchmessers haben, hat.
15. Film nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, wobei die Porengröße im Mesoporenbereich ist.
16. Film nach Anspruch 15, wobei der Porendurchmesser innerhalb des Bereiches von 1,4 bis 10 nm (14 bis 100 Å), vorzugsweise von 1,7 bis 4 nm (17 bis 40 Å), ist.
17. Film nach einem der Ansprüche 13 bis 16 mit einer Porenzahldichte von 4×10^{11} bis 3×10^{13} Poren pro cm^2 , vorzugsweise von 1×10^{12} bis 1×10^{13} Poren pro cm^2 .
18. Film nach einem der Ansprüche 13 bis 17, wobei 75% der Poren Porendurchmesser innerhalb von 30%, vorzugsweise innerhalb von 10%, stärker bevorzugt innerhalb von 5%, des mittleren Porendurchmessers haben.
19. Film nach einem der Ansprüche 13 bis 18, wobei die reguläre Struktur hexagonal oder kubisch ist.
20. Film nach einem der Ansprüche 13 bis 19, ausgewählt aus:
- (a) metallischen Filmen, ausgedrückt durch die empirische Formel:
- $$M_x A_h$$
- wobei M ein metallisches Element ist, wie beispielsweise ein Metall aus den Gruppen IIB und IIIA–VIA, insbesondere Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut, vorzugsweise Indium, Zinn und Blei; ein Übergangsmetall der ersten, zweiten und dritten Reihe, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Rhodium, Ruthenium, Silber, Nickel, Cobalt, Kupfer, Eisen, Chrom und Mangan, vorzugsweise Platin, Palladium, Gold, Nickel, Cobalt, Kupfer und Chrom, und am meisten bevorzugt Platin, Palladium, Nickel und Cobalt; ein Lanthaniden- oder Actinidenmetall, zum Beispiel Praseodym, Samarium, Gadolinium und Uran; oder eine Kombination davon,
- x die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von M ist,
- A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist,
- h die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von A ist,
- vorzugsweise x größer als h ist und besonders bevorzugt das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4 ist;
- (b) Oxidfilmen, ausgedrückt durch die empirische Formel:



EP 0993512



wobei M ein Element ist, wie beispielsweise ein Übergangsmetall der ersten, zweiten oder dritten Reihe, Lanthanid, Actinid, Metall der Gruppe IIB oder Element der Gruppe IIIA–VIA, vorzugsweise Titan, Vanadin, Wolfram, Mangan, Nickel, Blei und Zinn oder eine Kombination davon,

5 B ein Metall aus Gruppe IA oder Gruppe IIA oder eine Kombination davon ist,

A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist,

x die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von M ist,

y die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von B ist,

h die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von A ist,

10 vorzugsweise h größer als oder gleich x+y ist und besonders bevorzugt das Verhältnis h/x+y in dem Bereich 1 bis 8 ist und das Verhältnis y/x in dem Bereich 0 bis 6 ist;

(c) Filmen aus nichtoxidischem Halbleiter/Leiter, ausgedrückt durch die empirischen Formeln;



15 wobei M aus Cadmium, Indium, Zinn und Antimon ausgewählt ist, D Schwefel oder Phosphor ist und das Verhältnis x/h in dem Bereich 0,1 bis 4 und vorzugsweise in dem Bereich 1 bis 3 ist;



wobei M ein Element der Gruppe III, wie beispielsweise Gallium oder Indium, ist, E ein Element der Gruppe V, wie beispielsweise Arsen oder Antimon, ist und das Verhältnis x/y in dem Bereich 0,1 bis 3
20 und vorzugsweise in dem Bereich 0,6 bis 1 ist;



wobei M ein Element aus den Gruppen III bis VI, wie beispielsweise Gallium, Germanium oder Silicium, ist, A Sauerstoff, Schwefel oder Hydroxyl oder eine Kombination davon ist, x vorzugsweise größer als h ist und besonders bevorzugt das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4 ist;

25 (iv) $M_x N_y (CN)_6 B_z$

wobei M und N Elemente, unabhängig ausgewählt aus Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe, sind, mit der Maßgabe, daß M und N in unterschiedlichen formalen Oxidationszuständen sind, B ein Element aus Gruppe I oder II ist oder Ammonium ist, das Verhältnis x/y in dem Bereich 0,1 bis 2, vorzugsweise in dem Bereich 0,3 bis 1,3, ist und das Verhältnis z/(x+y) in dem Bereich 0,5 bis 1 ist;

30 und

(d) polymeren Filmen, ausgedrückt durch die empirische Formel



wobei M ein aromatisches oder olefinisches Polymer, zum Beispiel Polyanilin, Polypyrrol, Polyphenol oder Polythiophen, ist oder Polyacrylnitril oder Poly(ortho-phenylendiamin) ist, C ein
35 organisches oder anorganisches Gegenion, zum Beispiel Chlorid, Bromid, Sulfat, Sulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Phosphat oder Phosphonat oder eine Kombination davon, ist, x die



- 20 -

EP 0993512

Anzahl der Mole oder der Molenbruch von M ist und h die Anzahl der Mole oder der Molenbruch von C ist und vorzugsweise x größer als h ist, besonders bevorzugt das Verhältnis h/x in dem Bereich 0 bis 0,4 ist.

21. Film nach einem der Ansprüche 13 bis 20 mit einer Schichtstruktur, erzeugt durch aufeinanderfolgende Abscheidung.

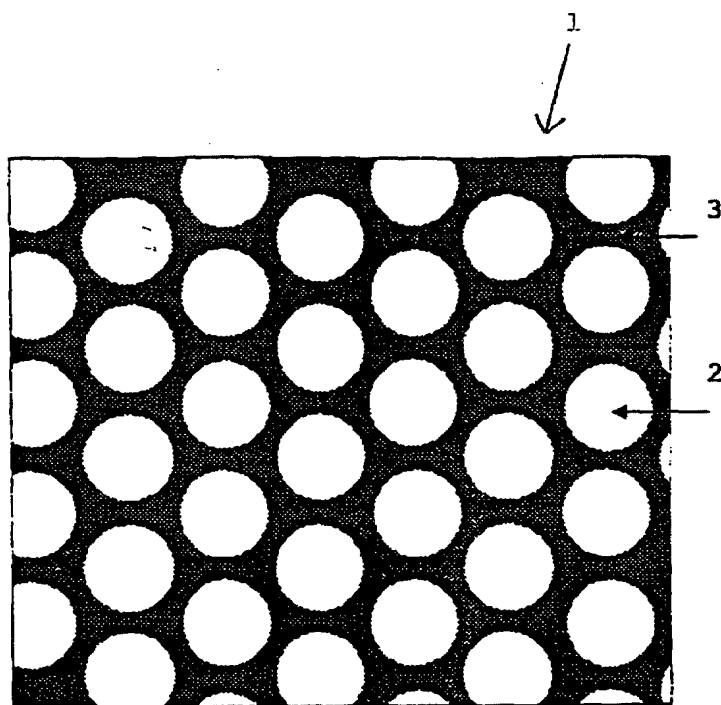


Fig. 1

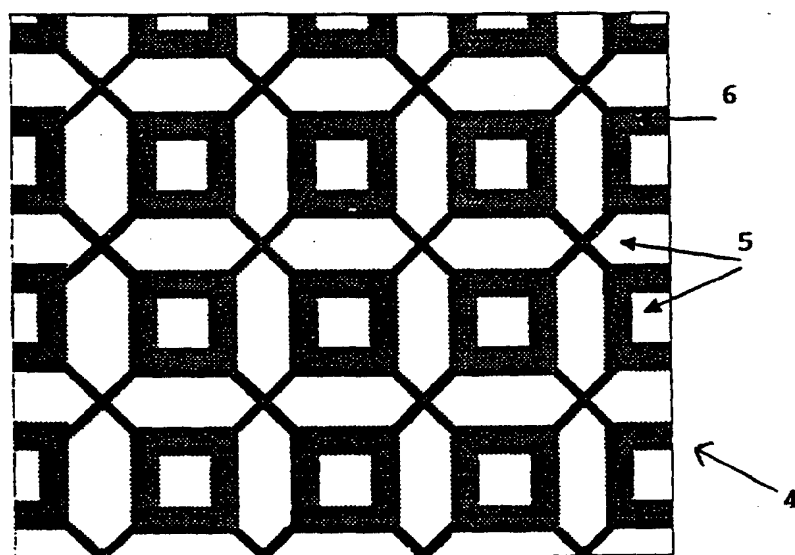


Fig. 2